

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—51714

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)4月15日

C 01 B 33/12

6765—4 G

発明の数 1

// C 08 K 3/36

7016—4 J

審査請求 有

C 09 C 1/28

6613—4 J

(全 5 頁)

⑭ 少なくとも50m²/gの表面積を有する二酸化珪素の嵩密度をフィルター面で低圧により高める方法

⑮ 特 願 昭54—130949

⑯ 出 願 昭54(1979)10月12日

優先権主張 ⑰ 1978年10月12日 ⑱ 西ドイツ (DE) ⑲ P2844459.9

⑳ 発 明 者 ギュンター・クラテル
ドイツ連邦共和国ドゥーラツハ
・ベツヒエン・アルペンブリッ
クシュトラーセ10

㉑ 発 明 者 ペーター・ニースナー
ドイツ連邦共和国ズルツベルク

㉒ 発 明 者 ・バーンホーフシュトラーセ2
ゲルハルト・ドウムマー
ドイツ連邦共和国ブルクキルヒ
エン・アルツ・アルツ・ヴェー
ク9

㉓ 出 願 人 ワツカー・ヒエミー・ゲゼルシ
ヤフト・ミット・ベシユレンク
テル・ハフツング
ドイツ連邦共和国ミュンヘン22
プリンツレーゲンテンストラー
セ22

㉔ 代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデル
ホフ

外1名
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

少なくとも50 m²/gの表面積を有する二酸化珪素の嵩密度をフィルター面で低圧により高める方法

2 特許請求の範囲

1. 嵩密度を高めるべき二酸化珪素にその運動下に、縦軸がフィルター面に対して平行に設けられている搬送スクリーンにより低圧をもたらすことを特徴とする、少なくとも50 m²/gの表面積を有する二酸化珪素の嵩密度をフィルター面で低圧により高める方法

2. 搬送スクリーンとして供給方向においてピッチが減少するものを使用する特許請求の範囲第1項記載の方法

3. フィルター面として管の形状を有するものを使用し、その管中では搬送スクリーンが回転しかつ、その管が真空ポンプと連結している閉鎖室中に配置されている特許請求の範囲第1項記載の方法

4. フィルター面が焼結金属から成る特許請求の範囲第3項記載の方法

5. 二酸化珪素が搬送スクリーンの端部で、直径が変化する出口を通してその設置を去る特許請求の範囲第1項～第4項いずれかに記載の方法

3 発明の詳細な説明

表面積例えば250 m²/gを有する二酸化珪素の嵩密度をガス通過面(これにはフィルター面も含まれる)で低圧により高めることは既に公知である。これについては例えば西ドイツ国特許第1129459号明細書が挙げられる。少なくとも50 m²/gの表面積を有する二酸化珪素の嵩密度を高めるための従来公知の方法に対して、特に本発明方法は、これにより処理した二酸化珪素がなお一層低い容積を有しかつ/又は最終利用で損失及び二酸化珪素からの粉塵発生による生理的負荷が全くないか又は僅かであり、その際に本発明方法により二酸化珪素の構造は不利な変化を受けず、かつ/又は本発明によ

(1)

(2)

り処理した二酸化珪素を重合体物質中の填料としてこの物質中へより迅速に導入することができかつそれらにより強力なチキソトロピー及びより高い耐久性を与えかつこれらの物質から製造した成形体及びコーティングに滑らかな表面及び特に高い引裂伝搬抵抗を付与するという利点を有する。

本発明の目的は、少なくとも50 m^2/g の表面積を有する二酸化珪素の嵩密度をフィルター面で低圧により高める方法であり、これは嵩密度を高めるべき二酸化珪素にその運動下に、縦軸がフィルター面に対して平行に設けられている搬送スクリーンを用いて低圧にもたらしことを特徴とする。

本発明により処理される二酸化珪素の表面積に関する数値はASTM特別技術刊行物 (ASTM Special Technical Publication)、第51巻、95頁以下(1941年)に記載されかつたいていの場合「BET」と呼ばれる方法により窒素吸着によりその都度測定する(BET値)。

(3)

はSi-結合のヒドロキシル基の熱的除去により変化されてよい。

所望の場合には、異なる種類の二酸化珪素より成る混合物を本発明方法で使用する事ができる。

本発明方法で使用する二酸化珪素が嵩密度 [DIN (ドイツ工業規格) 53 468] 10~30 g/cc 及び高くして400 m^2/g の表面積、特に100~300 m^2/g を有すると有利である。

本発明方法では、少なくともフィルター面の方向にかつまた他の方向にも或いは本発明方法に次いで機械的装置による圧力が二酸化珪素に対して決して又は少なくとも実質的に及ぼされない。縦軸がフィルター面に対して平行に設けられている搬送スクリーンによつて本発明で使用する二酸化珪素はむしろフィルター面に無圧で又は実質的に無圧で接近案内されるに過ぎず、二酸化珪素粒子の開放中空空間中にかつこれら粒子の間に含有されているガスが低圧によりフィルター面を通して吸引され、二酸化珪素は

(5)

少なくとも50 m^2/g の表面積を有する二酸化珪素としては高熱で生成した二酸化珪素 [英例の文献では多くの場合「熱分解法シリカ (fume silica, pyrogenic silica)」と表わされる] が優れている。例えば、そのような二酸化珪素は、四塩化珪素及び/又はメチルトリクロルシランを800℃を上回る温度で加水分解することにより製造することができる。少なくとも50 m^2/g の表面積を有する二酸化珪素の他の例は構造の保持下に少なくとも50 m^2/g の表面積を有する脱水珪酸ゲル (所謂「エロゲル」)、キセロゲル及び他の湿式沈降二酸化珪素である。

少なくとも50 m^2/g の表面積を有する二酸化珪素の表面は、この二酸化珪素を本発明方法で使用する前に、例えばトリメチルエトキシシランのようなオルガノ珪素化合物、アルコール又は脂肪酸との反応により疎水化されているか或いは他の方法で、例えば四塩化珪素又はアミンもしくはアミノアルコールとの反応により或い

(4)

再び運び去られかつ混和され、殆んどの場合にこれらの操作を再度繰返した後に二酸化珪素は最終的にフィルター面から除かれる。

有利には搬送スクリーンは運搬方向において減少するピッチを有する。

本発明方法で使用するフィルター面は、従来粉体をガスから分離したフィルター面を構成し得た任意の材料から成つていてよく、例えば熱的又は化学的処理により変性されてよい天然又は合成の有機又は無機繊維より成る製織布或いは多孔性セラミックより成つてているが、特に焼結金属製であつてよい。

有利には、フィルター面は管の形状を有しており、その管中で搬送スクリーンは回転しかつ管は真空ポンプと連結している密閉室中に設けられている。

本発明方法で適用される圧力、即ち本発明方法で少なくとも50 m^2/g の表面積を有する二酸化珪素にもたらす低圧は殊に300~900ミリバール (絶対) である。

(6)

本発明方法を有利に室温、18～25℃で実施する。しかし所望の場合には、それより低い又は高い温度、例えば100～250℃で実施することもできる。処理量は有利に1時間及びフィルター面1㎡当たり200～300gである。

殊に二酸化珪素は搬送スクリーンの端部で、直径が変化する出口を通してその装置から搬出される。その出口の直径を低くすることにより嵩密度の付加的な上昇を達成することができる。

殊に二酸化珪素の嵩密度は本発明方法により80～120 g/lに高まる。

本発明により嵩密度を高めた後で、二酸化珪素を常法で包装することができる。殊に、この包装の際にも、低圧、特に間歇的な低圧を適用する。

本発明方法により処理した、少なくとも50 m²/gの表面積を有する二酸化珪素は、従来少なくとも50 m²/gの表面積を有する二酸化珪素が使われていたすべての用途で使うことができる。このような用途の例は、粉体の流動性を高め

(7)

て網化又は硬化するようなものもしくはSi結合の水素を脂肪族多重結合へ、付加を促進する白金化合物のような触媒の存在で付加することにより硬化又は網化するようなものであつてよい。

本発明により処理した二酸化珪素を重合体物質中に同じ方法で、但し殆んどの場合にはより短い時間及び従来公知の少なくとも50 m²/gの表面積を有する二酸化珪素と同量で例えば遊星型ミキサーを用いて導入することができる。

冒頭に記載したように、本発明により処理した少なくとも50 m²/gの表面積を有する二酸化珪素は重合体物質に特に高いチキソトロピー及び耐久性を付与する。この特性は水の不存在で貯蔵安定な、水の浸透の際に室温でエラストマーに硬化可能であるジオルガノポリシロキサンをベースとする物質、即ち例えば建築物、陸路用、水路用又は航空用乗物の接ぎ目を充填するために度々使用される所謂一成分系では特に重要である。それ故、本発明は本発明により処理

(8)

る添加物として、滑剤を含めて極性及び無極性液体の粘潤剤としてかつ成形体及びコーティングを製造及びパッキングを含めて空間を充填するための重合体物質中の填料としての使用である。これらの重合体物質は例えばオルガノポリシロキサンをベースとするもの、天然又は合成の純有機ゴムをベースとする物質、塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン及び／又はエチレンの重合体又は共重合体もしくはポリエステル、もしくは例えば水の不存在で貯蔵安定な、水の浸透時に室温で硬化する、ポリウレタン予備重合体又はポリスルフィド予備重合体をベースとする物質であつてよい。

オルガノポリシロキサンをベースとする物質では、エラストマー又は樹脂状生成物に硬化するものであつてよい。オルガノポリシロキサンをベースとするこれらの物質は、熱時に、殆んどの場合100℃以上の温度で縮合又はラジカル形成により硬化又は網化するようなもの又は所謂「二成分系」又は「一成分系」として室温

(9)

した二酸化珪素を、水の不存在で貯蔵安定で、水の浸透の際に室温でエラストマーに硬化するジオルガノポリシロキサンをベースとする物質中へ填料として使用することにも関する。

例 1

メチルトリクロロシランを800℃を上回る温度で加水分解することにより製造し、表面積147 m²/g及び嵩密度17 g/lを有する高熱生成二酸化珪素を運動下に1分間当たり40回転の搬送スクリーを用いて管を通して案内する。その際にスクリーの直径は300mmでありかつスクリーのピッチは運搬方向における二酸化珪素の容積低下に相応して減少する。前記の管は直径303mmを有しかつ長さ2000mmで二重套ケーシングとして構成されており、その内側の套は孔径20mmの焼結金属〔V₂A Siper R 20 (Siperは登録商標である)、Thyssen Edelstahlwerke AG社、Dortmund在〕製の管から成る。二重套ケーシングの内部空間中の圧力は840ミリバール(絶対)であ

(10)

る。二酸化珪素をその管を通して全体として1時間当り400g又はフィルター面積1㎡当り210g/時間の量で案内する。直径が調節可能な絞りにより変化する出口を通つて(この場合には絞りは出口の直径200mmに調節されている)この管から流出した後で二酸化珪素は嵩密度87.5 g/ℓを有する。

二酸化珪素の本発明による処理に適用し得る他の装置は内容説明書「ゲリヴァック(GERIVAC®)流動圧縮器(脱気装置)[GERIVAC-Durchlauf-Verdichter(Entlüfter)]」に図示されている。

例 2

例1に記載した作業方法を、本発明による処理の前に二酸化珪素の表面をトリメチルエトキシシランを用いて疎水化することを除いて繰返す。管からの流出後に二酸化珪素は嵩密度93.0 g/ℓを有する。

例 3

遊星ミキサーを用いて低圧及び排水下に次の

04

た二酸化珪素120gを使用して繰返す。二酸化珪素の混入には僅か70秒間を要する。

比較例 1

例3に記載した操作法を、例1により使用した二酸化珪素を例1に記載の処理をせずに使用して繰返す。二酸化珪素の混入に2.5分間を要する。

比較例 2

例4に記載の操作法を、例2により使用した二酸化珪素を例2の処理をせずに使用して繰返す。二酸化珪素の混入には7分間必要である。

比較例 3

例3に記載の操作法を、例1で処理した二酸化珪素85g(pH値4.2)の代りに表面積152㎡/g、嵩密度120 g/ℓ及びpH値4.15を有する高熱生成しかつ圧縮した二酸化珪素85gを使用して繰返す。二酸化珪素の混入には僅か45秒間を要する。しかし耐久性ではなくかつ粗面でかつ引裂伝搬強さ僅か2.8 N/mmを有するに過ぎないエラストマーが生じる。例3によ

04

成分を記載の順で混合する:

末端単位中に各々1個のSi結合ヒドロキシル基を含有する粘度約70 Pa·s のジメチルポリシロキサン	670g
トリメチルシロキシ基により閉鎖されている粘度100 mm ² ·s ⁻¹ のジメチルポリシロキサン	200g
メチルトリアセトキシシラン	45g
例1により処理した二酸化珪素	85g
ジブチル錫ジラウレート	10g

この混合のための全所要時間は30分間であり、その際に二酸化珪素の混入は僅か50秒間である。水の不存在で貯蔵安定性の、水の浸透時に室温でエラストマーに硬化する物質が得られる。この物質は耐久性であり、これは垂直の軌道から落下しないことから明らかであり、平滑な表面のエラストマーが得られる。

例 4

例3に記載した作業法を、例1により処理した二酸化珪素85gの代りに例2により処理し

04

る物質からのエラストマーは引裂伝搬強さ4.2 N/mmを有する。

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ

04

第1頁の続き

②発 明 者 ブルクハルト・グルーネ
ドイツ連邦共和国ブルクハウゼ
ン・パツハシユトラーセ14

②発 明 者 ギュンター・シユトール
ドイツ連邦共和国ドゥーラツハ
・ベツヒエン・シユツイベンシ
ユトラーセ14